

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-105463

(43) 公開日 平成5年(1993)4月27日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 19/06		6971-4G		
A 6 1 K 6/027		7019-4C		
	6/08	H 7019-4C		
A 6 1 L 27/00		F 7038-4C		
C 0 3 B 19/02		Z 6971-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-303944

(22) 出願日 平成3年(1991)10月22日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 小松谷 俊介

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(72) 発明者 渋谷 武宏

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 結晶化ガラスの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 生産性が高く、また複雑な形状であっても容易に成形でき、しかも機械的強度等の特性を損なわない結晶化ガラスの製造方法を提供する。

【構成】  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ 系又は $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ 系結晶性ガラス粉末と、メタノール等の有機溶剤と、ポリビニルブチラル等のバインダーを混練してスリップを作製する。次いで該スリップを、石膏型等の吸湿性を有する鋳型を用いて鋳込み成形し、脱型、乾燥後、焼成することによって所望の形状を有する結晶化ガラスを得る。

(2)

特開平5-105463

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アバタイト、ウオラストナイト、及びジオブサイドの少なくとも1種を析出する結晶性ガラス粉末と、有機溶剤、及びバインダーを混練してスリップを作製し、該スリップを鋳型を用いて鋳込み成形し、脱型、乾燥後、焼成することによってバインダーを焼失させるとともに、該結晶性ガラス粉末を焼結、結晶化させることを特徴とする結晶化ガラスの製造方法。

【請求項2】 有機溶剤が、メタノール、エタノール、プロパノール、若しくはブタノール、又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項1の結晶化ガラスの製造方法。

【請求項3】 バインダーが、ポリビニルブチラールであることを特徴とする請求項1の結晶化ガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、結晶化ガラスの製造方法に関し、特に医用材料として有用な結晶化ガラスの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、欠損した骨の補填には、患者本人の正常部位から採取した自家骨が用いられてきたが、この方法では損傷箇所以外の骨組織を切除するため、患者の苦痛が大きいこと、手術を行うに当たって多大な労力を要すること、また自家骨の採取量に限界があること等の問題を有している。

【0003】 このような事情から、自家骨の代わりに人工的に作製したインプラント材を使用することが試みられている。これらインプラント材の中で近年注目を集めているものに、 $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ 系や、 $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ 系等の結晶化ガラスがある。

【0004】 ところで上記した結晶化ガラスは、表面から結晶化が起るため、熔融ガラスを鋳造成形すると、その後の結晶化の際に体積収縮が起こってクラックが発生するため好ましくない。それゆえ通常は薄板状に成形された結晶性ガラスを粉砕して200メッシュ以下の粉末とし、これをラバープレス法等によって加圧成形した後、該成形物を焼成してガラス粉末を焼結、結晶化させ、さらに所望の形状になるように切削加工することによって作製される。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながらこのような方法では、加工に多大な労力と時間を要し、また高度な加工技術を要するために生産性が低いこと、加工による形状の自由度に制限があり、複雑な形状が得難いこと、加工量が多いために、結晶化ガラスにクラックが生じて機械的強度が低下し易いこと等の問題を有している。

2

【0006】 本発明の目的は、生産性が高く、また複雑な形状であっても容易に成形でき、しかも機械的強度等の特性を損なわない結晶化ガラスの製造方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の結晶化ガラスの製造方法は、アバタイト、ウオラストナイト、及びジオブサイドの少なくとも1種を析出する結晶性ガラス粉末と、有機溶剤、及びバインダーを混練してスリップを作製し、該スリップを鋳型を用いて鋳込み成形し、脱型、乾燥後、焼成することによってバインダーを焼失させるとともに、該結晶性ガラス粉末を焼結、結晶化させることを特徴とする。

## 【0008】

【作用】 本発明の結晶化ガラスの製造方法において使用する結晶性ガラスは、アバタイト、ウオラストナイト、及びジオブサイドの少なくとも1種を析出するものであり、例えば重量百分率で $\text{SiO}_2$ : 40~60%、 $\text{CaO}$ : 30~45%、 $\text{MgO}$ : 1~17% (ただし $\text{SiO}_2$  +  $\text{CaO}$  +  $\text{MgO} \geq 90\%$ ) の組成を有するガラスや、 $\text{SiO}_2$ : 22~50%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ : 8~30%、 $\text{CaO}$ : 12~53%、 $\text{MgO}$ : 1~34%、 $\text{F}_2$ : 0~5% の組成を有するガラスが使用できる。このような結晶性ガラスは結晶化させることによって、高い機械的強度を有し、また優れた生体活性及び生体親和性を示す。

【0009】 次に、本発明の結晶化ガラスの製造方法を説明する。

【0010】 まず、上記したような組成を有するガラス粉末を、有機溶剤、及びバインダーと混練してスリップを作製する。有機溶剤及びバインダーの混合量は、ガラス粉末100重量%に対して、各々10~50%、0.5~10%が好ましい。

【0011】 なお、ガラス粉末は200メッシュ以下のものを使用することが好ましい。また生体活性を有するガラス粉末は耐水性が悪く、水と接すると侵食されて焼結性が低下するため、分散媒として有機溶剤を使用する。有機溶剤としてはガラス粉末の分散性が良いもの、特にメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類を単独又は混合して使用することが好ましい。バインダーとしては種々のものが使用できるが、特に結合力や粉末の分散性に優れたポリビニルブチラール(PVB)が好ましい。なお有機溶剤及びバインダーの他にポリエチレングリコール(PEG)やフタル酸エステル等の可塑剤を必要に応じて添加しても良い。

【0012】 次に作製したスリップを、所望の形状を有する鋳型に常圧~10kg/cm<sup>2</sup>程度の圧力をかけながら鋳込み成形した後、脱型する。なお使用する鋳型としては吸湿性を有するもの、例えば石膏型、多孔質樹脂型、素焼き型等が好ましい。

【0013】 さらに得られた成形体を乾燥させ、焼成す

(3)

特開平5-105463

3

4

ることによって、バインダーを焼失させるとともに、結晶性ガラス粉末を焼結、結晶化させて結晶化ガラスを得る。

【0014】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明の\*

\*結晶化ガラスの製造方法を説明する。

【0015】（実施例）表1及び表2は本発明の実施例を示すものである。

【0016】

【表1】

(重量%)

試料No.		1	2	3	4
ガラス組成	SiO <sub>2</sub>	52.5	55.0	48.2	50.5
	CaO	44.0	30.0	35.9	38.9
	MgO	3.5	15.0	6.8	7.1
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	4.5	—
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	2.8	—
	Na <sub>2</sub> O	—	—	0.9	—
	K <sub>2</sub> O	—	—	0.9	—
	BaO	—	—	—	2.9
	F <sub>2</sub>	—	—	—	0.6
有機溶剤	メタノール	—	28	—	5
	エタノール	30	—	—	15
	プロパノール	—	—	—	10
	ブタノール	—	—	30	5
バインダー	PVB	0.5	3.0	1.0	5.0
可塑剤	PEG	1.0	—	—	—
	7加糖エチル	—	—	1.5	—
曲げ強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		2300	2200	2100	2300

【0017】

【表2】

(4)

特開平5-105463

5

6

(重量%)

試料皿		5	6	7	8
ガラス組成	SiO <sub>2</sub>	34.0	43.3	43.2	37.7
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16.2	9.1	12.2	18.5
	CaO	44.7	36.5	31.4	14.5
	MgO	4.6	11.1	13.0	29.3
	F <sub>2</sub>	0.5	—	0.2	—
有機溶剤	エタノール	30	20	—	20
	プロパノール	—	10	—	—
	ブタノール	—	—	30	—
バインダー	PVB	2.0	0.5	1.5	1.0
可塑剤	PEG	—	—	—	1.0
	79ドールエステル	—	—	—	1.0
曲げ強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		2400	2200	2600	2600

【0018】試料No. 1～8は次のようにして調製した。表中の組成になるようにガラス原料を調合し、白金坩堝に入れて1400～1500℃で4時間熔融し、ロール成形した後、ボールミルにて粉碎し、200メッシュの篩で分級して結晶性ガラス粉末を得た。この結晶性ガラス粉末100重量%に対して有機溶剤、バインダー、及び可塑剤を表に示す割合で加え、ボールミルにて24時間混練し、スリップを作製した。次いでこのスリップを石膏型に常圧～10 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で鑄込み、3～60分後に脱型し、4.5×3.4×41mmの大きさの成形体を得た。さらにこの成形体を乾燥させた後、1時間に30～300℃の速度で昇温し、1000～1200℃で2～10時間焼成して4×3×36mmの試料を得た。

【0019】このようにして得られた試料の析出結晶をX線回折によって求めたところ、試料No. 1～4はウオラストナイト及びジオブサイドを析出しており、また試料No. 5～8はさらにアバタイトを析出していた。

【0020】また各試料の曲げ強度をオートグラフによって測定したところ、2100～2600 kgf/cm<sup>2</sup>の値を示した。

【0021】(比較例)実施例の試料No. 1、5、7と同一の組成を有するガラスを粉碎して、200メッシュの篩で分級し、ガラス粉末とした。これらのガラス粉

末をそれぞれラバープレス法によって加圧成形し、50×50×120mmの大きさの成形体を得た。次いでこれらの成形体を1000～1200℃で2～10時間焼成することによって、43×43×105mmの大きさの結晶化ガラスを得た。さらに各結晶化ガラスをダイヤモンドカッターによって加工し、4×3×36mmの大きさの試料No. A、B、Cを作製した。このようにして得られた各試料の析出結晶は、試料No. Aがウオラストナイト及びジオブサイド、試料No. B及びCがさらにアバタイトを析出していた。

【0022】次に各試料の曲げ強度を測定したところ、試料No. Aが2000 kgf/cm<sup>2</sup>、試料No. Bが2200 kgf/cm<sup>2</sup>、試料No. Cが2300 kgf/cm<sup>2</sup>であり、本発明の方法で製造した試料No. 1、5、7と比較すると、それぞれ300 kgf/cm<sup>2</sup>、200 kgf/cm<sup>2</sup>、300 kgf/cm<sup>2</sup>も低かった。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の結晶化ガラスの製造方法によれば、適当な鑄型を使用することによって、形状が複雑な結晶化ガラスであっても容易に製造することができる。しかも切削加工を殆ど必要としないために、機械的強度等の特性が低下せず、また効率良く生産することが可能である。

(5)

特開平5-105463

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C	10/02	6971-4G		
	10/04	6971-4G		